

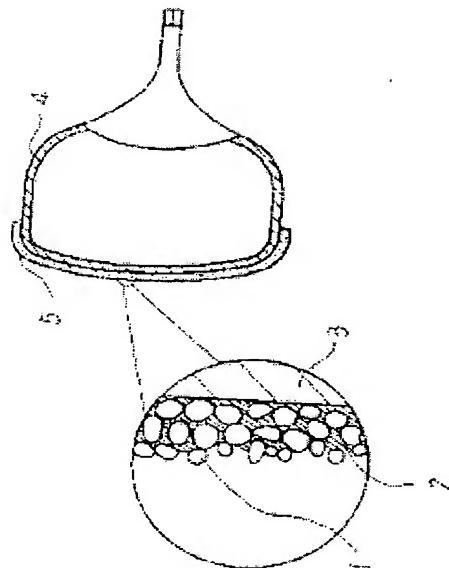
ANTIREFLECTION FILM AND PRODUCTION THEREOF AND IMAGE DISPLAY SURFACE PLATE

Patent number: JP3150501
Publication date: 1991-06-26
Inventor: OKADA RYOJI; ENDO KIJI; KAWAMURA TAKAO;
 KAWAMURA HIROMITSU; MISUMI AKIRA
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
 - international: G02B1/10; G02B1/11; H01J5/08; H01J9/20;
 H01J29/88; G02B1/10; H01J5/02; H01J9/20;
 H01J29/88; (IPC1-7): G02B1/10; H01J9/20; H01J29/88
 - european:
Application number: JP19890288921 19891108
Priority number(s): JP19890288921 19891108

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3150501

PURPOSE: To form the antireflection film having a large area at a low cost by etching a binder to pack the spacings between the superfine particles of a superfine particle film to form micro-rugged surfaces and specifying the exposing area of the superfine particle group. **CONSTITUTION:** A soln. prep'd. by dispersing the superfine the superfine particles 1 (SiO₂, etc., having an antireflection function) into an alcohol soln. dissolved with Si(OR)₄ (R is an alkyl group) is applied on a substrate 3 and is then heated to decompose the Si(OR)₄. The SiO₂ of the decomposed matter intrudes into the spacings between the superfine particles 1 and the spacings between the superfine particles 1 and the substrate 3 and plays the role of an adhesive agent 2. The layer rich with the decomposed matter SiO₂ on the film surface is then etched to form the microgrooves between the superfine particles 1 and to form the micro-ruggedness over the entire surface of the film, by which the antireflection film 5 is formed. The exposing area of the superfine particles is specified to >=70% of the outside surface area of the superfine particle films at this time. The antireflection function is surely obt'd. at a low cost in this way even if this film is applied to a large area.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Reference (4)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-150501

⑫ Int. Cl.

G 02 B 1/10
H 01 J 9/20
29/88

識別記号

庁内整理番号

A 8106-2H
A 7525-5C
7525-5C

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全 19 頁)

⑭ 発明の名称 反射防止膜とその製法並びに画像表示面板

⑮ 特願 平1-288921

⑯ 出願 平1(1989)11月8日

⑰ 発明者 岡田 充二 挨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑰ 発明者 遠藤 喜重 挨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑰ 発明者 河村 孝男 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内

⑰ 発明者 河村 啓益 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内

⑰ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑰ 代理人 弁理士 小川 勝男 外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

反射防止膜とその製法並びに画像表示面板

2. 特許請求の範囲

1. 超微粒子群と、各超微粒子間隙を充填するバインダから構成される超微粒子膜により外光の反射を防止する反射防止膜において、前記超微粒子膜の外表面は微細凹凸面を形成しつつ前記超微粒子群の露出面積が該超微粒子膜外表面積の7割以上を占めることを特徴とする反射防止膜。

2. 請求項1において、前記超微粒子の平均粒径は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする反射防止膜。

3. 請求項1又は2において、前記超微粒子は粒径分布が下記の如き特徴を有するものであることを特徴とする反射防止膜。

最大ピークが平均粒径附近にあり、かつその粒径のものが全粒子の約50%以上を占め、最大粒子径が平均粒径の約2倍、最小粒子径が平

均粒径の約1/2であること。

4. ガラス体の表面上に反対防止機能の超微粒子を添加したSiO_x(Rはアルキル基)のアルコール溶液を塗布後焼成し、ガラス体表面上に前記超微粒子およびこれを被覆するSiO_x系薄膜を付着させてなる反射防止膜において、前記超微粒子群の露出面積はSiO_x系薄膜を含む全膜面積の7割以上を占めることを特徴とする反射防止膜。

5. 2種以上の無機酸化物より構成されるコンポジットな粒状物であつて、2種以上の無機酸化物が相互に入り混りあつているか又は一方の無機酸化物が他方の無機酸化物に含まれる粒状構造を形成し、かつその平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を主体とする薄膜であつて、該薄膜中に占める超微粒子露出面積が7割以上を占めることを特徴とする反射防止膜。

6. 2種以上の無機酸化物のうち、少なくとも一種は反射防止機能成分であり、残りは導電性成分であることを特徴とする請求項5記載の反射

防止膜。

7. 運電性成分が少なくとも 10 (wt) %であることを特徴とする請求項 5 記載の反射防止膜。
8. 反射防止機能超微粒子は SiO_2 , MgO の群から選ばれるものであることを特徴とする請求項 5 乃至 7 いずれかに記載の反射防止膜。
9. 超微粒子間に形成される谷の深さが 0.05 乃至 0.2 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の反射防止膜。
10. 超微粒子を主体とする薄膜を基板上に形成後、エッティング処理をして該薄膜表面に微細な凹凸を形成することを特徴とする反射防止膜の形成方法。
11. 超微粒子と該超微粒子よりもエッティング速度の速いバインダとを主体とする薄膜を基板上に形成後、エッティング処理により前記薄膜表面に微細な凹凸を形成することを特徴とする反射防止膜の形成方法。
12. 最大ピークが平均粒径附近にあり、かつその粒径のものが全粒子の約 50 %以上を占め、最

大粒子径が平均粒径の約 2 倍、最小粒子径が平均粒径の約 1/2 であるような粒度分布を持たせた超微粒子群をバインダ組成物と混合し、成膜して焼成し、かかる後エッティング処理をしてバインダ成分の表層部をエッティング除去することを特徴とする反射防止膜の形成方法。

13. 超微粒子の平均粒径は 0.1 μm 以下であることを特徴とする請求項 10 乃至 12 いずれかに記載の反射防止膜の形成方法。
14. 超微粒子成分は SiO_2 , MgO の群から選ばれるものであることを特徴とする請求項 10 乃至 13 いずれかに記載の反射防止膜の形成方法。
15. 超微粒子膜の平均膜厚を 0.3 μm 以下とすることを特徴とする請求項 10 乃至 14 いずれかに記載の反射防止膜の形成方法。
16. 請求項 10 乃至 15 いずれかに記載の方法によりその表面に反射防止膜を形成したことを特徴とする画像表示面板。
17. 請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の反射防止膜

- 3 -

- をその表面に形成したことを特徴とする画像表示面板。
18. 表面全面が 0.1 μm 以下の凹凸粗面に形成されていることを特徴とする画像表示面板。
19. 請求項 16 乃至 18 いずれか記載の画像表示面板を備えてなることを特徴とするブラウン管。
3. 発明の詳細な説明
- (産業上の利用分野)
- 本発明は反射防止膜、その製造及びその応用に係り、特に陰極線管等の画像表示面板反射防止膜として有効に機能し得る超微粒子を利用した反射防止膜に関する。
- (従来の技術)
- ガラス表面の反射率を低減する膜(反射防止膜)に関する研究は古く、カメラ・メガネなどのレンズに利用されてきた。現在は、VDT(ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル)の反射光を低減するための反射防止フィルタなどに用いられている。反射防止膜にはさまざまなものがあるが、現在利用しているものは主に、多層膜と不均質膜

- 4 -

である。

多層膜とはガラス表面に低屈折率物質、高屈折率物質を交互に積層した構成であり、その反射防止効果は各層間での光学的干渉作用の総合効果である。多層膜に関してはフィヂツクス・オブ・スイン・フィルムの 2 号(1964 年)第 243 頁～284 頁(Physics of Thin Films 2, (1964) p. 243～p. 284)に論じられている。

また、膜の厚み方向に屈折率分布を持つ膜を不均質膜というが、この膜の平均屈折率が基板ガラスよりも低い場合、反射防止膜となる。不均質膜ではガラス表面を多孔質化したものが一般的である。ガラス表面に島状の金属膜を形成後、スパシタエッティングにより微細な凹凸を形成して不均質膜を作り、反射率を低減する方法がアップライド・フィヂツクス・レター 36 号(1980 年)の第 727 頁から 730 頁(Appl. Phys. Lett., 36 (1980) p. 727～p. 730)において論じられている。また、ソーダライムガラスを SiO_2 過飽和の H_2SiF_6 溶液に浸せきし、表

面を多孔質化して反射率を低減させる方法がソーラー・エネルギー、6号(1980年)の第28頁から第34頁(Solar Energy 6 (1980) P. 28~P. 34)において論じられている。

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術、多層膜は形成方法がスパッタリング、真空蒸着法に限られ、かつ膜厚の高精度制御が必要であるため、コストが高くかつ大面积化が難しいという問題があつた。スパッタエッチングによって不均質膜を形成する方法も、コストが高くかつ大面积化が難しいという問題があつた。 H_2SiFe 溶液に浸せきし、表面を多孔質化して不均質膜を形成する方法は、微細な凹凸が形成し難く、十分な反射防止機能が生じない。また十分に微細な凹凸でないために、反射率とともに透過率も低減するという問題があつた。

ところで本発明者等は先に超微粒子を反射防止膜に適用することを提案したが、更に観察検討したところ反射防止膜機能を発揮するには表面にサブミクロンオーダーの微細加工を施すことが有効

であるという知見を得た。

本発明の目的は低成本でかつ大面积に適用しても確実に反射防止機能を達成することのできる反射防止膜とこれを利用した画像表示面板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の反射防止膜は超微粒子を主体とする。超微粒子はそれだけでは成膜維持が難かしいことからバインダ材を要する。本発明はこのバインダと超微粒子との露出面積を先ず規定したものである。すなわち超微粒子の外表面露出面積は7割以上とする。こうすれば当然膜表面は粒子の凹凸が露呈することになり換言すればバインダが削られている形となり結果的に微細な(サブミクロンオーダーの)表面となる。本発明に係る反射防止膜の形成方法はこの微細凹凸面を作るべくエッチング処理することを特徴としている。

さて上記面積比率の7割の根拠は超微粒子を均一粒径の球形とみたて(つまり平均化し)た上で平面模式図から幾何学的に求めたものであり、超

- 7 -

微粒子球が縱横各並列配走した場合に73%
($\pi \times r^2 / 4r^2$; r は超微粒子径で分子は超微粒子露出面積、分母はバインダ露出面積を意味する。平面図にして粒子4つで覆まれるバインダスペース1つの比率を逆数表示してある。計算上73%だが、現実の粒子のはらつきや平面→球面換算の関係からほぼ70%ということで7割と規定した。尚、最密充填を仮定すれば(粒子3ヶでバインダスペース1つを形成)約80%以上となる($\pi \times / 2\sqrt{3}$)。(超微粒子)

本発明に適用するに好ましい超微粒子の平均粒径は $0.1\mu m$ 以下である。これは俗にサブミクロンオーダーの微粒子と呼ばれる。

望ましい粒度分布は、最大ピークが平均粒径附近にあり、かつその粒径のものが全粒子の約50%以上を占め、最大粒径が平均粒径の約2倍、最小粒径が平均粒径の約1/2である。より望ましくは、平均粒径が $0.1\mu m$ 以下でかつ粒径分布を有する SiO_2 超微粒子を添加した

$Si(O-R)_x$ アルコール溶液とアセチルアセトン、

- 8 -

アセトン、エチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液をガラス表面にコーティングすることにより達成される。

溶液としては $Si(O-R)_x$ (Rはアルキル基好ましくは炭素数8以下。例えば C_2H_5-)のアルコール溶液とアセチルアセトン、アセトンエチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液であることが好ましい。

尚、平均粒径が $0.3\mu m$ を超えると、光干渉が視覚上の障害になるので注意を要する。

ガラス表面に反射防止膜を形成する方法においては、平均粒径が $0.1\mu m$ 以下の粒度分布を有する超微粒子を添加した溶剤をガラス表面にコーティングし、焼成した後、 $Si(O-R)_x$ (Rはアルキル基)のアルコール溶液とアセチルアセトン、アセトンエチルアルコールの少なくとも2つ以上の混合液をオーバコートすることが好ましい。尚、このような反射防止膜は特に画像表示管に好適である。

更に本発明には、2種以上の無機酸化物より構

成されるコンポジットな粒状物であつて、2種以上の無機酸化物が相互に入り混りあつているか又は一方の無機酸化物が他の無機酸化物に包含される粒状構造を形成する超微粒子を用いることが有効である。この場合、2種以上の無機酸化物のうち、少なくとも一種は反射防止機能成分であり、残りは導電性成分であることが好ましい。また導電性成分は少なくとも10(wt)%であることことが好ましい。

上記超微粒子（特にSiO₂超微粒子）の粒径（平均粒径）は画像の解像度と外光の反射防止効果との関係から制約されるものであり、下限値は反射防止効果から定めたもので、100Åより小さなものになると目的とする反射防止効果が得られ難く、一方、上限値は解像度の点から定めたもので、10,000Åより大きくなると解像度が著しく低下する。したがつて実用的な範囲として上記の範囲を定めたものであるが、好ましくは500～1,200Å、より好ましくは500～600Å、更に好ましくは約550Åである。

また、SiO₂超微粒子を用いるとき、その固定量は少量でもそれなりの効果は認められるが実用的には基板の単位面積当り0.01～1mg/cm²であり、好ましくは0.1～0.3mg/cm²である。そしてこの上限、下限の理由は上記粒径の場合と同様に下限は反射防止効果の点から、上限は解像度の点から定められるものである。

添加剤は帯電防止のために添加されるものであり、金属塩粒子としては吸湿性のあるものから選択されるが、好ましくは周期律表第II族及び第III族の少なくとも1種から選ばれる金属元素の塩であり、実用的には塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩であり、これらの少なくとも1種の塩が選ばれる。特に望ましくはマグネシウム及びアルミニウムの少なくとも1種の上記塩類である。

上記金属塩類は、大気中の水分を吸収して基板表面の電気抵抗を低下させるものである。一方、導電性金属酸化物粒子は、それ自体導電性を有しているため、基板表面の抵抗を下げるためには、上記の金属塩類よりも好ましい。この種の金属酸

化物粒子として実用的なものは、スズ、インジウム及びアルチモンの少なくとも1種の酸化物であり、これらはいずれも透明導電膜を構成する酸化物であるからである。しかし、その他周知の導電性金属酸化物、例えばペロブスカイト構造を有するものなどでもよいことは云うまでもない。そして、このような添加剤の実用的な固定量は少量でもそれなりの効果は認められるが、基板の単位面積当り0.01～1.0mg/cm²が好ましく、より好ましくは0.15～0.3mg/cm²である。すなわち、この下限値は基板面の導電性の減少効果から、そして上限値は基板面への密着強度から制約を受ける。つまり、固定量が増加すればするだけ抵抗値は減少するが、密着強度は逆に小さくなる。

超微粒子として導電性成分（少量成分）と反射防止機能成分（多量成分）とを併用する場合の構成割合は製造条件により多少変動するが導電性成分が超微粒子の全重量の10%以上（体積比0.1以上）であることが好ましい。尚、この量が50%以上を超えると反射防止機能の低下をきたす恐れ

があり、50%以下に調整する必要がある。この超微粒子からなる反射防止膜を画像表示面板に用いる場合には、導電成分は透明であることが望ましい。光路の邪魔にならないからである。

本発明に係る超微粒子の構成する各成分がいかなる形で粒状体を形成するかは各成分の種類、性能等により必ずしも一定の形態を取るか否かは判然としていないが、少量成分が多量成分中に粒状物の形態で包含されている場合もあり、その場合少量成分により形成される粒状体の平均粒径は0.01～0.05μmであることが望ましい。

反射防止機能成分の代表例はSiO₂（酸化ケイ素）、MgO（酸化マグネシウム）である。一方導電性成分の代表例はSnO₂（酸化スズ）、In₂O₃（酸化インジウム）Sb₂O₃（酸化アンチモン）などが挙げられる。尚、導電性成分は2種以上併用してもよい。両成分の組合せは上記成分間の組合せに限定されるものではなく、要は2種機能を各超微粒子が充足できればよい。上記の如く多量成分に少量成分が混入している場合は多

量成分で構成される超微粒子を海に例えれば混入している少量成分の微小粒子はあたかも島の如く存在することになる。また本発明の超微粒子に平均粒径が $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の導電性成分又は導電性成分と反射防止機能成分よりなる微粒子を重量比で10%以下添加しても本発明の超微粒子のみを用いた場合と同様の効果が得られる。

本発明に用いる超微粒子は通常金属成分を用いて超微粒子が製造するための装置を用いて製造することができる。係る製造装置としてはアーク、プラズマ（誘導プラズマ、アークプラズマ）、レーザ、電子ビーム、ガスなどを熱源として用いて反射防止機能成分と導電性成分と共に蒸発させ、ついで急冷してこれら原料成分が相互に凝じり合つた形で超微粒子として産出させうる装置が挙げられる。

本発明に用いる超微粒子のアークによる製造方法は系内ガス雰囲気を酸素ガスもしくは酸素ガスと不活性ガス（ヘリウムガス、アルゴンガス等）との混合ガス雰囲気として、超微粒子原材料と、こ

の原材料に斜向又は直行させた放電用電極との間にアーカーを発生させて原材料の酸化物混合超微粒子を生成するようにしたものである。

より具体的には米国特許第4,619,681号記載のレーザを用いた超微粒子製造装置や米国特許第4,610,718号及び同第4,732,369号記載のアーカーを利用した超微粒子発生装置である。

これらの装置は常法に従つて操作すればよく、本発明に係る超微粒子はこれらの装置を利用するこによりなんら困難を伴うことなく、製造することができる。

少なくとも2種以上の材料を混合した超微粒子原材料を用いれば原材料の酸化物混合超微粒子を生成することができるが、この場合、蒸発速度のほぼ等しい材料を混合することにより、混合原材料の組成比に近い酸化物濃度超微粒子を生成することができる。

また原材料は金属でも金属酸化物でも同様の酸化物超微粒子が生成される。この時、混合した金属材料同士が化合しやすい場合には化合物超微粒

子が、化合しにくい場合にはそれぞれの酸化物超微粒子が生成される傾向にある。導電性を有する酸化物と反射防止機能を有する酸化物は通常は化合しないのでそれぞれの酸化物が混在した超微粒子が生成される。（薄膜）

本発明に用いる薄膜は上記超微粒子を主体とするものである。尚、上記超微粒子の原料成分を極少超微粒子（平均粒径 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ ）とすれば上記本発明超微粒子と該極少超微粒子との混合物も本発明の範囲である。

層数は一層で十分であるが、所望により二層としても差し支えない。この薄膜の厚さとしては $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が好ましい。一層、二層以上いずれにせよ総合の膜厚は平均 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

混合超微粒子を用いる場合、薄膜中の導電性成分と反射防止機能成分との最適比率は上記超微粒子の項で述べた最適比率と同じである。導電性成分と反射防止機能成分との混合超微粒子の薄膜化は、適当量の超微粒子を基板上にコートするこ

とにより行えばよく、作業性、経済性などから一層コートが理想的である。超微粒子間に形成される各の隙間は $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また接する超微粒子同士の導電性成分間の距離は $0.05 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

薄膜形成方法は、 $\text{Si(O}_x\text{)}$ （ただし、Rはアルキル基）を溶解したアルコール溶液に、本発明超微粒子、あるいは更に原料超微粒子を分散し、この溶液を透光性画像表示面板上に塗布した後、この塗布面を加熱（焼成）して前記 $\text{Si(O}_x\text{)}$ を加水分解した超微粒子薄膜を SiO_2 で覆つた膜を形成することになる。 $\text{Si(O}_x\text{)}$ の分解物たる SiO_2 は超微粒子と基板との間隙にも入り込むから接着剤の役目もある。

上記 $\text{Si(O}_x\text{)}$ のRとしては、一般に炭素数1~8特に5のアルキル基が好ましい。また $\text{Si(O}_x\text{)}$ を溶解させるためのアルコールは、上記Rの炭素数を増加と共に $\text{Si(O}_x\text{)}$ アルコール溶液の粘性が高くなるので、作業性を考慮して粘性が高くなりすぎないように適宜アルコール

を選択すればよい。一般に使用可能なアルコールとしては炭素数が1ないし5のアルコールが挙げられる。

更に上記薄膜には、反射防止効果を付与するために周期律表第Ⅱ族、第Ⅲ族金属の塩を添加して使用してもよい。代表的な例としてはアルミニウムの塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩及びカルボン酸塩が挙げられる。

更に Si(OH)_4 が加水分解の促進のため水及び醇酸として試験、例えば硝酸などを加えて、薄膜コート用溶液を調整してもよい。

上記アルコール溶液を基板上に塗布する方法として、スピニング法、ディツピング法及びスプレイ法もしくはこれらの組合せからなる塗布方法を用いると共に塗布面の加熱処理を50~200℃とすることが実用的である。

反射防止膜は更に透明導電膜を複層することが実用的である。この場合、透明導電膜は、反射防止膜の下地となるものであるがその膜厚は、膜を構成する材料にもよるが実用的には2,000Åとする。

以下が好ましく、より好ましくは50~500Åである。また、上記透明導電膜の代表的なものとしては、 SnO_2 、 In_2O_3 及び Sb_2O_3 の少なくとも一種から成る導電性金属酸化物膜で構成されるものであるが、その他、これら透明導電性の金属酸化物及び吸収性を有する金属塩の少なくとも1種を SiO_2 薄膜中に含有せしめることにより導電性を付与した薄膜であつてもよい。

上記 SiO_2 薄膜中に含有する吸収性を有する金属塩は、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩のごとき無機酸塩もしくはカラボン酸塩のごとき有機酸塩でもよい。そして、これら金属塩の好ましいものとしては、マグネシウムに代表される周期律表第Ⅱ族の金属元素の塩、アルミニウムに代表される第Ⅲ族の金属元素の塩などを挙げることができる。これら金属塩類は、大気中の水分を吸収してパネル表面の電気抵抗を低下させるものである。

一方、導電性金属酸化物の場合には、それ自体導電性を有しているためパネル表面の電気抵抗を下げるためには金属塩類の場合よりも好ましい。そ

して、 SiO_2 薄膜に含有されるこれらの導電性を付与する上記金属酸化物及び金属塩の量は、少量でもそれなりの効果は認められるが SiO_2 薄膜の単位面積当り0.01~1.0mg/m²が好ましく、より好ましくは0.15~0.3mg/m²である。すなわち、この數値の下限は、導電性の減少効果から、そして、上限はパネル表面への密着強度から制限するものである。

下地導電性膜は、その上に形成される反射防止膜の性能にほとんど影響を与えない程度の膜厚、特性を保有しているものでなければならず、上記の本発明の膜はこれらの条件を満足するものである。

そして上記透明導電膜を形成する工程について詳述すると、陰極線管のパネル（画像表示面板）上に形成する固保で、パネルを構成するガラス板に亜を与えない温度（約500℃以下）で形成することが望ましく、これを満足する形成方法であればいずれのものでもよい。以下に代表的な透明導電膜の形成方法を例示する。

1) SnO_2 、 In_2O_3 及び Sb_2O_3 の少なくとも1種から成る導電性金属酸化物をガラスパネルに直接形成する方法としては、(1) それぞれの金属酸化物をターゲットとしてスパッタリング装置内にパネル面と対向して設置し、スパッタリングにより金属酸化物膜をパネル面上に形成する方法及び(2) 有機金属化合物を原料として周知のCVD法によりパネル面上に形成する方法などがある。上記(2)の場合の有機金属化合物としては、例えばズズ、インジウムもしくはアンチモンをM、その原子価をm、アルキル基をRで表示したとき（ただし、R = C_nH_{2n+1}で、実用的にはn = 1~5）、アルキル金属化合物M(R)_mもしくはアルコキシ金属化合物M(OR)_mなどを挙げることができる。具体的に一例を挙げれば $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などである。

2) 次に SiO_2 薄膜に導電性物質を含有させて透明導電膜を形成する方法について具体的に説明する。

SiO_2 の薄膜はアルコキシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$

(ただし、Rはアルキル基で、実用的にはn=1～5)を加水分解することにより容易に得ることができる。本発明では、このSi(O_nR)₄のアルコール溶液に、導電性を付与するために上記第1の目的を達成するための陰極線管の発明の中で詳述した透明導電性金属酸化物及び吸湿性を有する金属液の少なくとも1種の添加剤を添加し、この溶液をパネル表面に塗布し、この塗布面を加熱して、Si(O_nR)₄を分解してSiO₂薄膜を形成するものである。上記添加剤の分量は、実用的にはアルコール溶液に対し0.05～7wt%が好ましく、より好ましくは1.0～2.0wt%である。

上記添加剤のうち透明導電性金属酸化物は、上記アルコール溶液中では溶解せず単に分散するのみであるが、金属塩の場合は一部もしくは全部が溶解する。良好な導電性を有するSiO₂薄膜を形成するためには、この添加剤を上記アルコール溶液により分散もしくは溶解することが望ましく、この点から上記溶液に更に分散媒として、例えば

アセチルアセトンのごときケトン類もしくはエチルセロソルブを添加すると共にSi(O_nR)₄の加水分解を容易にするために水及び触媒として、例えば硝酸のごとき無機酸を添加するとさらに好ましい。

上記Si(O_nR)₄を溶解するアルコール溶液は、アルキル基Rを構成するアルコールが望ましく、最も実用的な例としては、Rがn=2のエチル基で構成されるテトラエトキシランSi(OCH₂H₅)₄で、溶媒がエチルアルコールの場合である。

上記アルコール溶液をパネルに塗布する方法としては、スピニング法、デツピング法、スプレー法もしくはこれらの組合せから成る塗布法が用いられる。

上記塗布面を加熱してSi(O_nR)₄を分解してSiO₂薄膜を形成する際の加熱処理条件としては、50～200°Cが好ましく、更に好ましくは160～180°Cである。この導電性のSiO₂薄膜の形成方法は、このように比較的低温度で

理するため、上記1)の形成方法より有利であり例えばブラウン管のごとき陰極線管に適用する場合には、完成球にて処理することが出来るので、量産プロセスに好適である。また、当然のことながら、球として完成する以前のブラウン管を製造する途中の工程で処理し得ることは云うまでもない。

ガラス表面に凹凸を設けることによって反射防止膜を得る方法において、凹凸の大きさは0.1μm程度で深さ方向に連続的に体積が変化することが望ましい。これにより屈折率が連続的に変化し、反射防止効果が得られる。この場合、粒径分布のない粒径が均一なSiO₂超微粒子を用いた場合には必然と付着するので深さ方向に連続的に体積が変化するような膜は得られず、したがつて反射防止効果は非常に少ない。

ところが粒径分布を有する超微粒子を用いた場合には適度の空孔を持たせることができるので、結果的には深さ方向に連続的に体積が増加して反射防止効果が得られる。また溶液として

Si(O_nR)₄アルコール溶液を用いることにより、150°C前後でSi(O_nR)₄アルコール溶液中のSi以外の物質が昇華しSiが析出して膜を形成しガラスとSiO₂超微粒子を強固に接着させる効果がある。一方Si(O_nR)₄アルコール溶液に結合させるアセチルアセトン、アセトン、エチルアルコールはSi(O_nR)₄アルコール溶液を希釈し、析出するSiの膜厚を制御する効果がある。

本発明は通常の化学的に超微粒子製法も当然に適用しうるが、この場合は粒子は均一になつてしまふので、粒度分布を積極的に付与するためにはアーチ法等の物理的手法にて超微粒子を得るように工夫することが有効である。尚、超微粒子として導電性粒子(InO_x、SnO_x等)と反射防止能粒子(SiO₂等)との混合系が有効であるがこのように異種特性の粒子の混合系でなく、各粒子ごとに両特性を兼ねるような粒子が得られれば(例えばSi-I_n-O系粒子)導電性の低下もなく、かつ反射防止も有効に達成されることになる。

次に、上記透明導電膜を下地として、その上に反射防止膜を形成する工程について詳述する。

先ず、アルコキシシリコン Si (OR)₄をアルコールに溶解分散する方法について述べると、原料となる Si (OR)₄及び溶媒のアルコールのすべてが、前述の透明導電膜の下地を形成するⅡ) の項で述べた SiO₂ 薄膜の形成方法と同一であるので詳細な説明は省略する。

前記Ⅱ) 項と同様にして Si (OR)₄を溶解したアルコール溶液に、粒径 100~10,000 nm の SiO₂ 微粒子を分散するのであるが、この分散量は反射防止効果と画像の解像度の点から実用的には、0.1~10 wt % が好ましく、より好ましくは 1~3 wt % である。そして SiO₂ 微粒子の分散性と Si (OR)₄の加水分解性を良好にするため、上記溶液に更に分散剤として、例えばアセチルアセトンのごときケトン類もしくはエチルセロソルブを添加すると共に加水分解を容易ならしめるための水及び触媒として、例えば硝酸のごとき無機酸を添加するとさらに好ましい。

- 27 -

る際の上記加熱処理条件としては、50~200 ℃が好ましく、より好ましくは 160~180 ℃である。

以上の各方法にして、反射防止膜素材としての薄膜は形成されるが、この熱処理温度は前述の下地膜のⅡ) の形成方法と同様に比較的低温で形成できるので、特に完成した陰極線管のパネル面に形成するのに好都合である。

上記のように反射防止膜が微細な（サブミクロンオーダー）表面なら良いが、化学的製法による超微粒子等均等な大きさの粒子の場合にはそのような凹凸表面の形成は難かしい。そこで確実に表面に微細凹凸をつけるべく本発明者は薄膜形成後にエッティング処理を施すこととした。

この場合、超微粒子よりもエッティング速度の速いバインダを使用すれば、エッティング液中で超微粒子よりも積極的にバインダが表面から次第にエッティング除去されることになるので結果的に確実にサブミクロンオーダーの凹凸のある超微粒子膜が得られることとなる。エッティング液はエッテン

上記 Si (OR)₄は加水分解を受けて SiO₂ の薄膜を形成し、SiO₂ 微粒子をパネル表面に固定する樹脂を果すものであるが、上記アルキル基 R を一般式 C_nH_{2n+1} と表示したとき、実用的な n は 1~5 であり、好ましくは n = 2 のエチル基である。また、上記 Si (OR)₄を溶解する溶媒のアルコールは、アルキル基 R のアルコールが望ましく、最も実用的な例としてはアルコキシリコン Si (OR)₄ の R が n = 2 のエチル基で、溶媒がエチルアルコールの場合である。

また、上記 SiO₂ 微粒子を分散した Si (OR)₄ のアルコール溶液を下地透明導電膜の形成されたパネル上に塗布する方法としては、上記Ⅱ) 項で述べた導電性の SiO₂ 薄膜形成時と同様に、スピニング法、ディシピング法、スプレー法もしくはこれらの組合せから成る塗布方法が用いられる。

さらにまた、上記塗布液を加熱して Si (OR)₄ を分解して SiO₂ 薄膜を形成し、分散した SiO₂ 微粒子をこの SiO₂ 薄膜で被覆固定す

- 28 -

る諸条件にもよるが、水酸化ナトリウム水溶液、またはふつ化水素水溶液である。但し、ふつ化水素は SiO₂ 等の超微粒子までをも短時間で簡単に除去してしまった工程管理も難かしくなるので、水酸化ナトリウム（例えば 5% 水溶液）の方が好ましい。水酸化ナトリウム水溶液を用いるバインダ焼成分解物に SiO₂ を含んでいても、SiO₂ 超微粒子よりも積極的にバインダが溶解除去されることになる。

〔超微粒子膜利用装置〕

本発明に係る薄膜が最も効果を発揮する装置は上記薄膜ガラス基板等遮光性基板上に形成した画像表示面板であり、更にはこの画像表示面板を組み込んだ陰極線管である。

〔作用〕

混合超微粒子で薄膜化を行うと、少量成分の機能はメイン（多量成分）の超微粒子の機能として引き継ぐ。残る極小超微粒子（混在成分）の機能は隣接する超微粒子間に着目すると極小超微粒子間には距離があるので超微粒子の大きさを超

えぬ極短い距離の為、トンネル効果にて発揮される。

この場合少量成分から形成され、超微粒子中に極小超微粒子の形で混在する成分の機能は、隣接する超微粒子中に存在する各極少超微粒子間には距離があるのだが超微粒子の大きさを超えて極短い距離のため、導電性の点でトンネル効果が発揮されることとなる。この場合、多量成分はその粘度から必然的に形成される主に表面の粗さが項を奏して低反射機能を達成することとなる。導電成分についてはトンネル効果にて導電性を発揮することになる。従つて各機能成分の積層物よりも剥離箇所の減少率で膜強度は向上する。また各機能成分ごとに超微粒子を作つて混合したものに比べてトンネル効果を利用できるから両機能の持続向上が図れることとなる。

メインの超微粒子を反射防止機能成分とすれば主に表面の粗さが効を奏して低反射機能を達成する。導電成分についてはトンネル効果にて導電性を発揮することになる。従つて各機能成分の積層

物よりも剥離箇所（ボテンシャル）の減少で膜強度は向上する。また各機能成分ごとに超微粒子を作つて混合したものに比べてトンネル効果を利用できるから両機能の維持が図れることとなる。

系内ガス雰囲気を酸素ガスもしくは酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気として超微粒子原材料と放電用電極との間にアークを発生させ、このアーク熱により超微粒子原材料から蒸気を発生させ、活性化された雰囲気ガス中の酸素と反応させ酸化物超微粒子を生成する。

この時、少なくとも2種以上の材料を混合した超微粒子原材料を用いることにより、原材料を酸化物混合超微粒子を生成することができる。この場合、蒸発速度のほぼ等しい材料を混合することにより、混合原材料の組成比に近い酸化物混合超微粒子を生成することができる。

また原材料は金属でも金属酸化物でも同様の酸化物超微粒子が生成される。この時、混合した材料同士が化合しやすい場合には化合物超微粒子が、化合しにくい場合にはそれぞれの酸化物超微粒子

が生成される傾向にある。この中で導電性を有する酸化物と反射防止機能を有する酸化物は化合しない場合があり、その時はそれぞれの酸化物が混在した超微粒子が生成される。

この酸化物混合超微粒子をガラス又は表示管表面に塗布し膜を形成した場合には、導電性と反射防止機能の2つの特性を有する膜が得られる。この膜はエッティング処理を施して表面に微細凹凸を形成する。

こうして表示管表面には導電性反射防止膜を一層でかつ低温で形成することが可能となる。

別の方法として反射防止機能膜一層（導電膜なし、導電粒子混合なしを意味する）の場合、 Si(O R)_n の加水分解により形成された SiO_2 の薄膜が、均一に分散した SiO_2 微粒子を被覆し、これをガラス体（基板）表面に固定する。この膜は前記の通りエッティング処理を施す。この均一に分散した SiO_2 微粒子により、反射防止効果と表示画像の高解像度が維持される。更に SiO_2 薄膜には添加剤すなわち吸湿性を有する

金属塩及び導電性金属酸化物の少なくとも1種が含まれており、前者は Si(O R)_n の加水分解時の熱処理（この熱処理は膜強度が向上させるものもある）を経ても吸湿性が保持され、その性能を失わずに基板表面の抵抗値を小さくする作用を有している。

導電処理による機能は次の通りである。すなわち導電性金属酸化物は、いわゆる透明導電膜と同じ原理の表面抵抗値の減少がみられ、これらの表面抵抗値の小さいことにより反射防止機能が保たれるのである。このように本発明の添加剤は反射防止効果を発揮するものであるが、基板の表面抵抗値を下げる点からは金属塩よりは導電性金属酸化物の方が優れている。とりわけスズ、インジウム、アンチモンのごとき酸化物の場合は、膜の透明度もよく画像の解像度を高く維持することができるという点でも好ましい。金属塩の中には酸化物と異なり溶解した状態で膜中に固定されるものもあり、このような場合は膜の透明度がよく、高い解像度を維持する作用がある。

導電膜を下地膜に用いると次の機能を発揮する。下地透明導電膜はパネル表面に密着することにより、パネル表面の電気抵抗を低減する作用効果を発揮する。それ自体導電性を有している金属酸化物で構成した膜もしくは SiO_2 膜に導電性金属酸化物を分散した膜は、いわゆる透明導電膜と同じ原理の表面抵抗値の減少がみられ、これにより帯電防止機能が保たれる。

一方、 SiO_2 膜に吸湿性を有する金属塩を含有せしめた膜の場合は、この金属塩が水分を吸収保持することにより導電性が付与されるものであり、 Si(O R)_4 の加水分解時の熱処理（この熱処理は膜強度を向上させるものもある）を経ても吸湿性が保持され、その性能を失わずにパネル表面の抵抗値を小さくする作用を有している。

SiO_2 膜に含有せしめた添加剤は、パネル表面の抵抗値を下げる点からは金属塩よりも導電性金属酸化物の方が優れている。とりわけ、スズ、インジウム、アンチモンのごとき酸化物の場合は、膜の透明度もよく画像の解像度を高く維持するこ

とができるという点でも好ましい。金属塩の中に酸化物と異なり溶解した状態で膜中に固定されるものもあり、このような場合は膜の透明度がよく、高い解像度を維持する作用がある。

なお、ブラウン管など陰極線管の前面パネル表面（画像表示面板）が帯電する理由は、ブラウン管の内面に塗布されている放光体の上に薄く均一なアルミニウムの膜が蒸着されているが、そのアルミニウム膜に高電圧が印加されると、その印加時及び遮断時にブラウン管前面パネルに静電誘導により寄電現象を起すことによる。

Si(O R)_4 （但し、Rはアルキル基）を溶解したアルコール溶液に、超微粒子（主に SiO_2 等反射防止機能を有するもの）を分散し、この溶液を基板上に塗布した後、この塗布面を加熱（焼成）して Si(O R)_4 を分解し、超微粒子膜を SiO_2 で覆った膜を形成する。 Si(O R)_4 の分解物たる SiO_2 は超微粒子間の間隙及び超微粒子と基板との間隙に入り込み接着剤の役目をはたす。

- 35 -

上記方法で形成した薄膜を、ドライ或いはウエット法で僅く短時間（数秒間乃至数10秒間）エッチングすると、膜表面のバインダ分解物たる SiO_2 リツチの層がエッチングされ、超微粒子間に微小なエッチング溝が形成される。こうして膜全面に超微粒子レベルの微小な凹凸が形成され、反射防止機能を示す。

上記アルコール溶液を基板上に塗布する方法として、スピニコート法、ディップティング法、スプレー法を用いれば、大面积処理も、容易であり、低成本で形成できる。さらに、焼成後のエッチングも、 NaOH 水溶液へ浸漬する方法を用いると、大面积処理も容易であり、かつ低成本である。従つて超微粒子によって膜を形成するため、塗布膜表面に微小な凹凸が生じ、一層の反射防止効果がある。さらに、塗布法によつて反射防止膜を形成するため、高価な真空蒸着装置も必要とせず、大面积化が容易であり、低成本化が図れる。

光の反射は屈折率が急変する界面で生じるため、逆に界面において屈折率が徐々に変化すれば反射

- 36 -

は生じなくなる。以上の原理に基づいて膜厚方向に屈折率分布を持たせた膜が前述の不均質膜である。

基板上に光の波長よりも小さい凹凸があると、個々の凹凸は界面と見なせず、基板と空気の体積分率に対応する平均的な屈折率を持つ面とみなせる。すなわち、膜厚方向深さ x の位置における平均屈折率 n_x は、基板の占める体積分率を $v(x)$ 、基板の屈折率を n_b 、空気の屈折率を n_a とすると、 $n_x = n_b \cdot v(x) + n_a (1 - v(x))$ と表わされる。従つて、微小な凹凸を形成して、基板の体積分率 $v(x)$ を連続的に変化させると、屈折率も連続変化し、不均質膜となり反射を防止することができる。

超微粒子膜をエッチングすると、超微粒子と同等あるいはそれ以下の大きさの凹凸が形成され、前述のごとく不均質膜となり、有効な反射防止膜となる。

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面に従つて説明する。

プラウン管の前面パネル表面（ガラス面板）に、第1表に示す実施例1～4のように下地透明導電膜を形成する。

実施例1の場合は、導電膜を SnO_2 で構成したもので、膜の形成方法は下記のような条件によるCVD法で実施した。

使用装置 : 常圧CVD装置

原料有機スズ化合物 : $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$

ドーパント : フレオングス

キヤリヤーガス : N_2

基板温度（ガラス面板）: 350°C

実施例2の場合は、 SiO_2 薄膜中に透明導電性微粉末として、 SnO_2 粉末を含有させたもので、膜の形成方法は下記のとおりである。

(1) アルコキシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール

溶液の組成: エチルアルコール

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 8.8cc

テトラエトキシラン

$(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ 6cc

SnO_2 の透明導電性微粉末

1.2g

6cc

(2) ガラス面板への溶液塗布:

スピナー - 500 rpm

(3) 薄膜焼成: 160°C, 30分

なお、透明導電性粉末としては上記の SnO_2 の代りに In_2O_3 , Sb_2O_3 などを単独もしくは、複合添加したものについても、同様に試みたが、ほぼ同等の結果であったので、ここでは上記のとおり SnO_2 粉末を代表例とした。

実施例3の場合は、 In_2O_3 と SnO_2 (5wt%)との複合ターゲットを作成し、高周波スパッタリングにてガラス面板に In_2O_3 と SnO_2 との混合物を沈着した膜であり、スパッタリング法による。

実施例4の場合は、 SiO_2 薄膜中に吸収性を有する金属塩として、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を含有させたもので、膜の形成方法は下記のとおりである。

(1) アルコキシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール

- 39 -

溶液の組成: エチルアルコール

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 8.8cc

エトロエトキシラン

$(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ 6cc

金属塩

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.2g

水 (H_2O) 6cc

(2) ガラス面板への溶液塗布:

スピナー - 500 rpm

(3) 薄膜焼成: 160°C, 30分

なお、金属塩としては上記の硝酸アルミニウムの代りに $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 などを単独もしくは、複合添加したものについても同様に試みたが、ほぼ同等の結果であったので、ここでは上記のとおり硝酸アルミニウムを代表例とした。

次に、上記のようにして得た下地導電膜の上に以下のようないわゆる反射防止膜となる薄膜を形成した。

テトラエトキシラン $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ を

- 40 -

エタノールに溶解し、さらに加水分解のための水 (H_2O) と触媒としての硝酸 (HNO_3) とを添加した溶液を作る。このアルコール溶液に粒径 5.0 ~ 10.0 nm に整粒された SiO_2 の微粒子（粒形はほぼ球形）を重量 (wt) % で 1% 添加する。このとき、粒子が十分に分散するようにアセチルアセトンを分散媒として適量添加する。

上記第1表の配合溶液をガラス面板上の下地導電膜上に滴下し、さらにスピナーで均一に塗布する。

その後、150°Cで約30分間空気中で焼成し、テトラエトキシラン $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ を分解する。アルコール溶液に添加した SiO_2 の微粒子は、分解してできた SiO_2 の連続した均一の薄膜により強固に固定される。

次に、5wt% NaOH 水溶液に約1.5秒間浸漬してエンチング処理を行い、水洗、乾燥して各種テストを行つた。

項目	実施例				比値
	1	2	3	4	
下地導電膜	SnO_2	SnO_2	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$	SiO_2 膜 中に吸湿成 分	
形成法	有機スズの CVD (化学蒸着)	SnO_2 熱処理 + アルコキシランの加水分解	スピタリ シランの加 水分解	アルコキシ ランの加 水分解	
形成厚さ(Å)	100	900	100	1000	
純度(Ω/□)	10^8	10^8	10^8	10^8	
反射防止 膜の組合 成部	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をエタノール に溶解したアルコール溶液	50	50	50	50
反射防止 膜の組合 成部	分離アセチルアセト	50	50	50	50
反射防止 膜の組合 成部	SiO_2 粒子	1	1	1	1
反射率 (5°正反射 550nm) の反射率 の反射率 性	0.4> 強度% の反射率 性	0.3> +0.1> 10>	0.4> +0.1> 10>	0.3> +0.5> 15>	0.3> +0.1> 25>
反射率 (5°正反射 550nm) の反射率 性	0.4> 強度% の反射率 性	0.3> +0.1> 10>	0.4> +0.1> 10>	0.3> +0.5> 15>	0.3> +0.1> 25>

- 43 -

することになる。

上述したような反射防止膜を形成したガラス面板において、反射率を低下させることのできる理由を次に説明する。

第2図は反射防止膜の断面を示したものであるが、図のように最外表面層は超微粒子群が露出して凹凸が形成されている。Aに示す位置における屈折率は空気の屈折率 n_0 で、その値は約1である。一方、Bに示す位置では SiO_2 超微粒子1が詰まつた状態で、その屈折率はほぼガラス(SiO_2)の屈折率 $n_1 = 1.48$ に等しい。このA、Bに挟まれた凹凸部分において、屈折率は、 SiO_2 の体積分率、つまりA、B平面に平行な平面で切った微小な厚みの板を仮想したとき、その板の体積全体に占める SiO_2 部分の体積の割合に応じて連続的に変化する。Aよりわずかに内側に入ったC位置での屈折率を n_2 、Bよりわずかに外側に出たD位置での屈折率を n_3 としたとき、この反射防止膜を形成したガラス表面での反射率Rが最小となる条件は、

この反射防止膜を形成したガラス面板に5°の入射角で波長550nmの光を入射させ、その反射率(正反対光強度)を測定し、Aを蒸着膜における同様の反射光強度を100として百分率で示した結果、第1表に示すように0.4%以下、波長450~650nmの可視光範囲で1%以下の反射率であった。尚、分光光度計は(株)日立製作所製U-3400を使用している(以下同じ)。この値は、VDT(ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル)として要求される条件を充分に満足する値である。

次に、この下地導電膜と反射防止膜とを積層形成したガラス面板の表面を消ゴム((株)ライオン事務器製の商品名ライオン50-50)で強く(印圧1kgf、消ゴム断面積は約 1.8×10^{-2} m²)均一に50回こすつたところ、反射率は0.1%~0.2%程度シフトしただけで、その品質上は全く問題がなかつた。

尚、消ゴムテストは50回こすつた前後の60度鏡面光沢度(JIS, K5400参照)を測定

- 44 -

$$R = \frac{(n_1 n_2 - n_3 n_0)^2}{(n_1 n_2 + n_3 n_0)^2} = 0$$

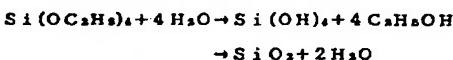
であり、これから、

$$n_2 = \frac{n_3 n_0}{n_1}$$

の条件を満足するときに、無反射性能が得られる。

ここで、 n_2/n_1 の値は、膜面の凹凸の形状によって決まるが、前述したように表面部のバインダをエンシングで除去しているので表面部超微粒子群による凹凸が上式を近似的に満足するよう形成でき、1%以下という低反射率が得られるものと考えられる。

次に、本発明の反射防止膜が高い機械的強度を保持している理由は、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ が次のように加水分解してできた SiO_2 膜が存在し、これが保護膜となつているためと考えられる。



次に、第1表最下段に示す帯電防止機能について説明する。第3図は、テレビジョン受像機のス

イシチ OFF 後の表面帯電減衰時間と、帯電量の関係を示したもので、第 1 図の実施例 1 と対応している。比較のために示した比較例は、200 sec 後も 1 kV 以下にならず、帯電防止機能は全くない。このようなものでは、空気中のほこり、ちりなどを吸収して離さないので、画面が汚れて画像が大変見難くなってしまう。

さらに、このような反射防止膜を形成するプロセスとしては、下地導電膜の形成された完成球に、既存の Si (OR)_n アルコール溶液に市販の SiO₂ 超微粒子を添加して塗布し焼成するだけでよく、フッ酸などの有害な薬品の使用は一切なく、安全にしかも低成本で製造することができる。エッチング処理も低成本度の NaOH 水溶液で達成でき、安全である。尚、SiO₂ 超微粒子は、球形に限らず、不定形であつてもよい。

SiO₂ 超微粒子を添加した Si (OR)_n アルコール溶液の塗布方法は、上記実施例で示したスピニング法に限らず、ディシピング法やコーティング法、スプレー法及びそれらの組合せなどでも

よい。

また、塗布後の焼成温度は 50 ~ 200°C 程度が適当である。

また、上記実施例 1 の下地導電膜形成時の CVD の原料として、Sn (CH₃)₄ を用いたが、その他のアルキルスズ化合物 Sn (R)₄、もしくはアルコキシスズ化合物 Sn (OR)₄ でもよく、さらにスズの値インジウム、アンチモンについてもスズと同様の有機化合物を使用できることはいうまでもない。また、添加する金属塩もアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛の塊に限らず、吸湿性を有するものであればいずれのものでもよい。実施例 2 のスズ、インジウム、アルチモンなどの透明導電性粉末を添加する場合は、良好な導電性を有する SiO₂ 薄膜を比較的低温 (50 ~ 500°C) で形成できるので特に好ましい。

さらにまた、反射防止膜の形成においては、Si (OR)_n として R がエチル基の例を示したが、前述のとおり、R = C_nH_{2n+1}としたとき、n = 1 ~ 5 のものが好ましく、n = 1, 3 ~ 8 におい

ても同様の効果が得られる。n が大きくなると溶液の粘性が少し高くなるので、溶媒としては作業性を考慮してそれに応じたアルコールを選択すればよい。

第 5 実施例につき以下に説明する。本例は粒度分布をつけたものである。

第 4 図は本実施例で用いた SiO₂ 超微粒子の粒径分布で、平均粒径は 450 nm であり、かなり広い粒径分布を有しており、比表面積は 70 ~ 80 g/m² である。この超微粒子を 1 wt% Si (OR)_n アルコール溶液 + 50% アセチルアセトン溶液に分散させ、スピントロート法によりガラス基板上に塗布し、その後 160°C で 30 分焼成した。

塗布液の組成は、SiO₂ 超微粒子 1 ~ 2 重量%、残部 Si (OC₂H₅)₄ 及び 50% アセチルアセトンであり、スピントロート法 (600 rpm × 30 秒) でコートした後、160°C、30 分で乾燥兼焼成を行った。

本例のように粒径分布を持つ超微粒子を用いる

ことにより、適度の空孔を持つ膜が得られた。前述の如きエッチング処理を施した後に測定したこの膜の反射特性は可視光領域 (400 ~ 700 nm) で 0.06 ~ 0.3 % である。またこの膜の上に Si (OR)_n アルコール溶液 + 50% アセチルアセトン溶液を塗布、焼成することにより、透過率 90% 以上の膜が得られる。本実施例によれば簡便な方法により、良好な反射防止膜が得られる効果がある。

尚、反射防止膜形成前にガラス基板表面を洗浄し、50°C 程度に予熱しておくことが好ましい。

次に実施例 6 ~ 10 として混合超微粒子の使用例を第 2 図により説明する。

本例ではガラス基板 3 上に一層の超微粒子薄膜 5 が形成されている。超微粒子薄膜は主として超微粒子 1 から成り、各超微粒子 1 は導電性成分 7 と反射防止機能成分 6 との複合体になっている。導電性成分 7 はいわば極小超微粒子であつて超微粒子 1 の外側に存在していてもよい。本例では、この超微粒子はエッチングによる表層部バインダ

除去により SiO_2 薄膜で覆われておらず、つまり超微粒子を SiO_2 被膜でコーティングせずむき出しのままの状態になつてある。超微粒子とガラス基板3との間隙には SiO_2 充填部（バインダ）2が形成される。バインダたる SiO_2 薄膜2は Si(OH)_4 の焼成分解生成物である。

尚、本例では導電性成分7として SnO_2 を用い、反射防止機能成分6として SiO_2 を用いている。成膜中の $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ の体積比率は0.1(10%)以上0.5(50%)以下である。この場合、成膜中の導電性機能成分が超微粒子中に占める比率は、重量%表示で1%以上50%以下であり、その場合 SiO_2 薄膜4を除外して計算する。

また、超微粒子間の距離は、相隣接する超微粒子の中に含まれる導電性成分間の距離がいわゆるトンネル効果が表れるような長さに保持される間隔にあることが必要である。そのような距離としては0.05μm以下が好ましい。

また超微粒子の平均粒径(同一層の薄膜厚さ)

が0.1μm以下であることから薄膜の厚さとしては0.1μm~0.2μmが許容されるが、その場合粒子と粒子間に形成される薄膜の谷の深さはエッチング処理により通常0.05μm~0.2μmとなる。これらの関係を図示したものが第2図であり、aは導電性成分間の距離、bは超微粒子の粒径、cは谷の深さである。

また Si(OH)_4 の分解物たる SiO_2 は超微粒子と薄膜との間隙にも入り込むから接着剤の役目もある。

第5図に模式的に示した装置により、混合超微粒子原材料として Si :80wt%と20wt%の SnO_2 及び Sb (SnO_2 :90wt%と Sb :10wt%)の混合物の圧縮粉末、系内ガス雰囲気としてアルゴンガス+30%酸素ガス、シールドガスとしてアルゴン3L/min、雰囲気導入ガスとしてアルゴン+30%酸素ガス20L/minを用いて、150A-30Vのアーク条件で酸化物混合超微粒子を生成させた。生成された超微粒子は $\text{SiO}_2+\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ の酸化物

混合超微粒子であり、組成比はほぼ原材料と変わらない40:9:1であつた。また比表面積は60~70m²/gであり、生成量は1.5~2.0g/時間で Si を超微粒子原材料として SiO_2 超微粒子を生成した場合の値と比べて約6倍の生成量が得られた酸化物混在をしたところ。 Sn は均一に分散されていること、アモルファス SiO_2 超微粒子の中及び周囲に $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 超微粒子が細かく分散していることが判つた。

以上のように、本実施例によればアーク熱源を用いて少なくとも2種以上の酸化物超微粒子がほぼ均一に混合した形で生成できる。

また酸化物混合超微粒子を生成する熱源としてはAr+O₂の誘導プラズマ又はアークプラズマを用い、このプラズマに前記混合粉末を添加することでも同様の酸化物混合超微粒子が得られる。尚、この酸化物混合超微粒子を溶剤に分散させ、ガラス基板に塗布し、導電性反射防止膜を形成した。

ブラウン管の前面パネル表面(ガラス面板)に

本発明を適用した例を第1図及び以下に示す。

テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)をエタノールに溶解し、さらに加水分解のための水(H_2O)と酸媒としての硝酸(HNO_3)とを添加した溶液を作る。上記アルコール溶液に実施例1と同様にして懸念された超微粒子(粒径はほぼ球形)1を1gの割合で添加する。このとき、粒子が充分に分散するようアセチルアセトンを分散媒として適量添加する。

上記アルコール溶液には、超微粒子1を添加する前に、第2表に示す各種添加剤を所定量添加した。

第2表の配合溶液をガラス面板上に滴下し、さらにはスピナーラーで均一に塗布する。

その後、150℃で約30分空気中で焼成し、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を分解する。アルコール溶液に添加した超微粒子は、分解してきた SiO_2 の連続した均一の薄膜により強固に固定される。更に5wt%NaOH水溶液に約15秒間浸漬してエッチング処理を行い。

水洗、乾燥してガラス面板上に凹凸が形成される。このようにして形成された反射防止膜の断面を走査形電子顕微鏡で観察したところ、最外表面に深さ $1,000\text{ \AA} \pm 200\text{ \AA}$ 、ピッチ 500 \AA の均一な凹凸を有する反射防止膜¹³が形成された。バインダ²はテトラエトキシシランが分解してできた SiO_2 部分であり、添加剤である帯電防止成分を含んでいる。

		表 2					
実験例		6	7	8	9	10	
Si(OCH ₃) ₄ をエタノールに溶解し 配合アセチルセルロース	50	50	50	50	50	50	
Al(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O (溶解剤)	0.5	0.5	—	—	—	—	
AlCl ₃ (溶解剤)	—	0.2	—	—	—	—	
AsO(CH ₃ COO) ₄ ・4H ₂ O (カルボン酸塩)	—	—	0.7	—	—	—	
アセチルアセトン 分散剤	50	50	50	50	50	50	
反射率% 5° 正反射率 55.5nm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
表面抵抗(Ω) 強度 (10回50回こすり後の反射率増加分)	1×10^4						
	+0.1>	+0.2>	+0.1>	+0.2>	+0.1>	+0.2>	+0.2>

- 55 -

- 56 -

この反射防止膜を形成したガラス面板に 5° の入射角で光を入射させ、その反射率を測定した結果、第2表に示すように波長 500 nm で 0.5% 以下、第6回の曲線¹に示す如く波長 $450\sim 650\text{ nm}$ の範囲で 1% 以下の反射率であった。この値は、VDT(ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル)としての条件を十分に満足する値である。

次に、この反射防止膜を形成したガラス面板の表面を消しゴム【(株)ライオン事務器、商品名ライオン50-50】で 1 kg の加圧下で均一に50回こすったところ、反射率は、第2表の強度及び第5回の曲線²に示すように、 $0.1\sim 0.2\%$ 程度増加しただけで、その商品上は全く問題がなかった。比較のため、従来のエッティングにより凹凸を形成したガラス面板について同様の試験を行つたところ、消しゴム1回のこすりで反射率は 2% 増加し、5回のこすりにより、第7回の曲線³に示した無処理のガラス面板と全く同じ反射率となつた。

次に第7実施例について説明する。

硝酸 1 g に実施例6で得た酸化物の超微粒子を 0.2 g 分散させ、この溶液にケイ酸エステルアルコール溶液 5 g とアセチルアセトン 5 g およびジカルボン酸 0.1 g を添加し、攪拌、分散した。この溶液をガラス基板に滴下し、 60.0 rpm で1分間保持するスピンドルコートを行い、 160°C で30分焼成後、実施例6に準じてエッティング処理を行つた。形成した膜の 5° 正反射率は $400\sim 700\text{ nm}$ の可視領域で 0.06% 、表面抵抗は $0.5\sim 1 \times 10^7\Omega/\text{□}$ であった。

SiO_2 超微粒子と $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 超微粒子を別々に生成した材料を混合して用い、上記実施例と同様の方法で膜形成した場合の表面抵抗は $10\text{ G}\Omega/\text{□}$ であった。

以上のように、実施例6~10によればアーク熱源を用いて少なくとも2種以上の酸化物超微粒子がほぼ均一に混合した形で生成できる。またこの酸化物混合超微粒子を用いて、導電性と反射防止の複合機能を持つ膜を一度の塗布作業で形成で

きる。

また酸化物混合超微粒子を生成する熱源としては Ar-O₂ の誘導プラズマ又はアークプラズマを用い、このプラズマに前記混合粉末を添加することでも同様の酸化物混合超微粒子が得られる。

第11実施例につき以下に説明する。第8図は本例により、ガラス基板上に超微粒子膜を形成した時の断面図であり、第9図は該超微粒子膜をエッティングして微細凹凸面を形成した後の断面図である。

使用したバインダ組成はエタノールが74.07wt%、水が7.66wt%、イソプロピルアルコールが8.43wt%、エチルシリケートが7.51wt%、メチルエチルケトンが1.39wt%、硝酸が0.89wt%であり、合計69.95wt%となる。この組成に対して同量のアセチルアセトンを加入了ものをバインダ用組成物として用いた。従つて最終組成は、アセチルアセトン50wt%、エタノール37.04wt%、水3.83wt%、イソプロピルアルコール4.22wt%、エ

チルシリケート3.76wt%、メチルエチルケトン0.70wt%、硝酸0.45wt%となる。

先ず、エチルシリケート[Si(OS₂H₅)₄]をエタノールに溶解し、更に水、熱分解反応促進剤として硝酸(HNO₃)、成膜の乾燥速度調節剤としてイソプロピルアルコール、アセチルアセトンを加えて溶剤を作る。これにSiO₂超微粒子(平均粒径40~50nm)を加えて、超音波振動によって充分に分散させた。超微粒子量は上記溶剤1Lに対して25gとした。

超微粒子を分散後、更にシトラコン酸を加え、充分に溶解させた。シトラコン酸は、成膜中の気泡発生量を減らし、透明度を増やすのに役立つ。シトラコン酸の量は上記溶剤1Lに対して20gとした。その後更に超音波振動を加え、超微粒子の十分な分散、各成分の十分な混和を図った。

次いでこの配合液を前処理、洗浄したソーダガラス板面(100×100mm、厚さ1mm)上に滴下し、更にスピナーで均一に塗布した。

その後、約160°Cで約45分間空気中で焼成

し、エチルシリケートを分解してSiO₂化した。この熱分解で生じたSiO₂中には前述のシトラコン酸等が残存する。SiO₂超微粒子は熱分解で生じたSiO₂の連続した薄膜によってガラス基板上に強固に固定される。

このようにして形成した超微粒子膜の断面を電子顕微鏡で観察したところ、第7図に示すように、膜厚約0.3μmであり、SiO₂超微粒子が密に堆積した膜が観察された。

上記のように形成した超微粒子膜付のガラス板を、5wt%の化成ソーダ(NaOH)水溶液に約1.5秒間浸漬する。すると超微粒子膜表面から、まずエチルシリケートが熱分解して生じた(バインダの変化した)SiO₂系の化合物が溶け出す。すると超微粒子時は第8図に示すように超微粒子間に微小な凹凸が生じ、有効な反射防止機能を示す。尚、この条件ではSiO₂超微粒子自体はエッティングされない。

この超微粒子膜を形成後、エッティングしたガラス板と未処理のガラス板に対し、5°の入射角度

で波長400~700nmの光を入射させ、その反射率を測定した結果を第6図の曲線IVに示す。

全波長領域において本実施例の反射防止膜は未処理のガラス板及び他の本発明実施例に対し約半分以下の反射率となる。更に、波長400~700nm間の積分値で示せば、約1/3程度の反射率まで低減する。また、波長400~700nm間の透過率は、積分値で示すと未処理ガラス板が約92%、本発明の反射防止膜を形成したガラス板は約87%となる。低反射であり、かつ透過率が高いため、VDTに対する反射防止膜としては好適である。とりわけ透過率を高く維持してかつ反射率を低減した効果は大である。

尚、以上の説明では主に物理的プロセスにより超微粒子を用いたが、化学的プロセスで製造されたほぼ均一粒径の超微粒子を使用するにも当然適用するものである。

(発明の効果)

本発明によれば、微小な凹凸を、塗布法及び浸漬法の簡単な方法で形成できるため、反射防止膜

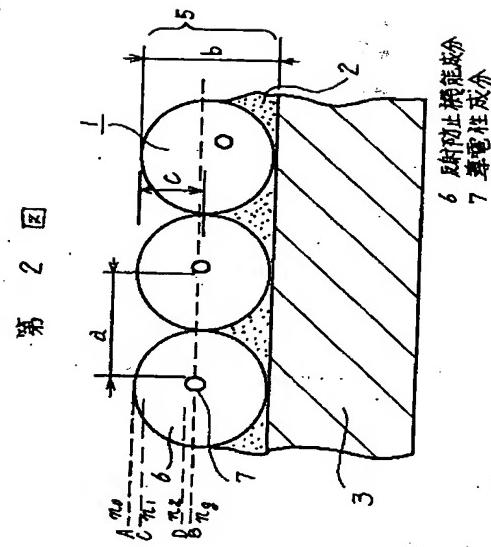
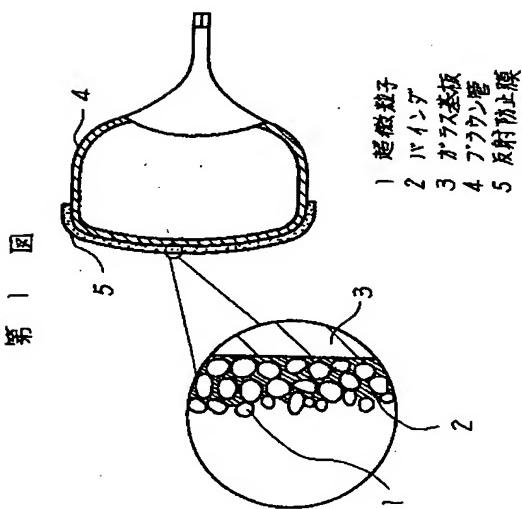
を低成本で製造できる。また更に大面积の反射防止膜も容易に形成できる効果がある。尚、画面表示面板を作成してからブラウン管を製造することは勿論のこと、本発明は低温プロセスであり浸漬・旋布各処理共簡単であることからブラウン管を組み立てた後のブラウン管前面に本発明の処理を施すことは一向に差し支えない。

4. 図面の簡単な説明

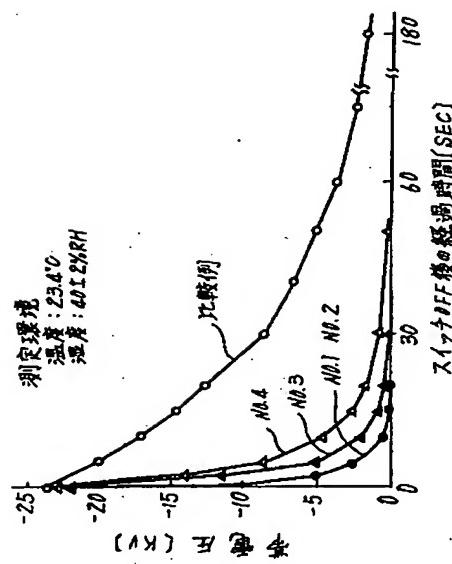
第1図は本発明を適用したブラウン管の一例を示す模式断面図、第2図は本発明の一例による反射防止膜の拡大断面図、第3図は等電防止効果を示す特性図、第4図は本発明の一例に適用した超微粒子の粒径分布図、第5図は超微粒子の製造処理の一例を示す装置構成説明図、第6図は本発明の例示物と比較例示物との反射率特性図、第7図は本発明の一例によるエッティング前の薄膜断面模式図、第8図は同じくエッティング後の薄膜断面模式図である。

1…超微粒子、2…バインダ、3…ガラス基板。

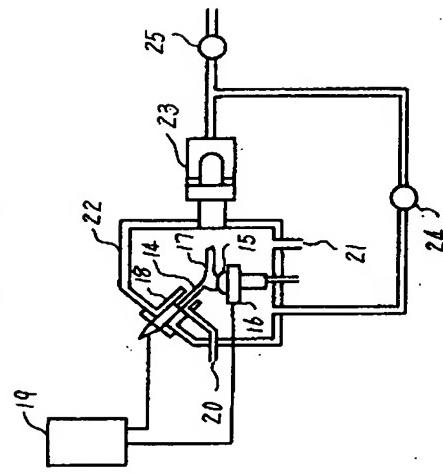
代理人 弁理士 小川勝男



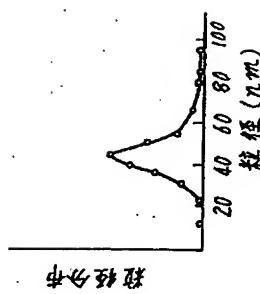
第 3 図



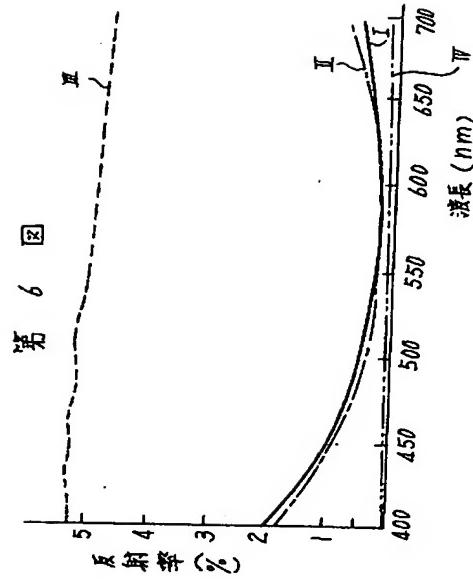
第 5 図



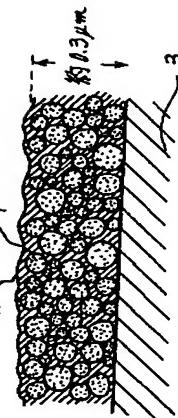
第 4 図



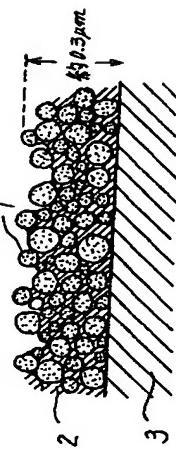
- 14 アンペリン電極
- 15 混合粗粒粒子原料
- 16 水冷鋼ルツボ
- 17 ヤ-7
- 18 シールドガススイッチ
- 19 放電用電源
- 20 シルトガス導入口
- 21 密閉容器ガス導入口
- 22 超微粒子捕集室
- 23 超微粒子捕集部
- 24 排気ポンプ
- 25 排気ポンプ



第7図



第8図



第1頁の続き

②発明者 三 角 明

内 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場